

05/11/2004
20.10.2004

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	03 NOV 2004
WIPO	PCT

(1)

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 30 SEP. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

REEST AVAILABLE COPY



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

(INPI) 0 825 83 85 87

0.15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réserve à l'INPI

REMISE DES PIÈCES

DATE

29 sept 2003

LIEU

INPI PARIS F

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

03 11392

DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE

PAR L'INPI

29 SEP. 2003

Vos références pour ce dossier

(facultatif) **F-885 FR**

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 030103

REMISSION DES PIÈCES		<input checked="" type="checkbox"/> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Francis LEYDER ATOFINA Research Zone Industrielle C B - 7181 Seneffe (Feluy) Belgique	
2 NATURE DE LA DEMANDE Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/> Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/> Demande divisionnaire <input type="checkbox"/> <i>Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____ N° _____ Date _____		<input type="checkbox"/> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Liquides ioniques comme supports.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ Pays ou organisation Date _____ N° _____ <input type="checkbox"/> Si il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA Research	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	Zone Industrielle C	
	Code postal et ville	IB 7181 Seneffe (Feluy)	
	Pays	Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)		00-32-64-514111	N° de télécopie (facultatif) 00-32-64-514657
Adresse électronique (facultatif)		atofina.felr-feluy-patents@atofina.com	
<input checked="" type="checkbox"/> Si il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{me} page

BREVET D'INVENTION
 CERTIFICAT D'UTILITÉ

 REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
 page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	29 sept 2003	
LIEU	INPI PARIS F	
N° D'ENREGISTREMENT	03 11392	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom LEYDER Prénom Francis Cabinet ou Société ATOFINA Research		
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	Zone Industrielle C
	Code postal et ville	B 71811
	Pays	Belgique
N° de téléphone (facultatif)	00-32-64-514111	
N° de télécopie (facultatif)	00-32-64-514657	
Adresse électronique (facultatif)	atofina.felr-feluy-patents@atofina.com	
7 INVENTEUR (S)		
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		
Établissement immédiat ou établissement différé <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements) <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS <input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences		
Le support électronique de données est joint <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes 1		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Francis LEYDER Mandataire agréé près l'office belge de la propriété industrielle		



151 4544

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

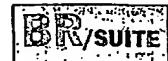
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



Nº 11354-03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1 / 1



REMISE DES PIÈCES DATE LIEU	29 sept 2003 INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 03 11392	Réserve à l'INPI	
			Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire.
DB 829 @ W /210103			
Vos références pour ce dossier (facultatif)		F-885 FR	
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date [] N° Pays ou organisation Date [] N° Pays ou organisation Date [] N°	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public	
N° SIREN		[]	
Code APE-NAF		[]	
Domicile ou siège	Rue	3, Rue Michel Ange	
	Code postal et ville	171510116 Paris	
	Pays	France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		[]	
Code APE-NAF		[]	
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville	[]	
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
6 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Francis LEYDER Mandataire agréé près L'office belge de la propriété industrielle	
		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

Liquides ioniques comme supports.

5

La présente invention se rapporte à l'utilisation des liquides ioniques pour la préparation de catalyseurs supportés pour la polymérisation d'oléfines.

Les liquides ioniques ont été décrits dans la littérature comme par exemple dans
10 US-A- 5,994,602, ou dans WO96/18459, ou dans WO01/81353. Ces documents montrent diverses méthodes de préparation des liquides ioniques et diverses applications.

Ces applications comprennent l'oligomérisation de l'éthylène, propène, butène
15 avec différents précurseurs à base de nickel dissous dans des liquides ioniques comme décrit par exemple dans Dupont et col (Dupont, J., de Souza R.F., Suarez P.A.Z., dans Chem. Rev., 102, 3667, 2002.). Le même document montre aussi que des polymérisations de type Ziegler-Natta sont effectuées dans des liquides ioniques de type halogénure de dialkylimidazolium/ halogénure d'ammonium avec
20 $\text{AlCl}_{3-x}\text{R}_x$ comme co-catalyseur.

D'autres applications incluent l'utilisation des liquides ioniques liquides, à ou en dessous de la température ambiante, comme solvant pour la catalyse par des métaux de transition tel que le décrit par exemple Welton (Welton T., dans Chem.
25 Rev., 99, 2071, 1999.). De nombreux essais prouvent la réussite de la dimérisation ou de l'oligomérisation, mais la polymérisation reste problématique spécialement avec des catalyseurs à « site unique ».

Il y a donc un besoin pour développer de nouveaux systèmes catalytiques à « site unique » basés sur les liquides ioniques qui sont actifs en polymérisation d'alpha-oléfines.

Il y a aussi un besoin pour développer des méthodes de préparation pour ces nouveaux systèmes catalytiques.

La présente invention décrit une méthode de préparation de catalyseurs à « site unique » supportés par des liquides ioniques.

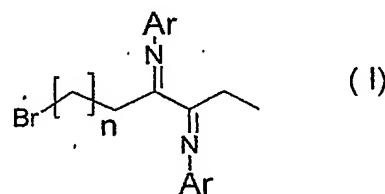
- 5 Cette invention vise encore à décrire des catalyseurs à « site unique » supportés sur liquides ioniques.

Cette invention vise de plus à décrire un procédé pour la polymérisation d'alpha-oléfines utilisant les catalyseurs à « site unique » supportés.

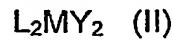
- 10 Cette présente invention vise aussi à décrire la préparation de nouveaux polymères avec ces nouveaux catalyseurs.

En conséquence, la présente invention reporte une méthode de préparation de 15 composés catalytiques à « site unique » supportés, pour la polymérisation d'alpha-oléfines, qui comprend les étapes suivantes :

- a) Préparation d'un précurseur bisimine halogéné de formule (I)



- 30 b) Réaction du précurseur bisimine halogéné (I) avec un précurseur de liquide ionique dans un solvant pour préparer un liquide ionique ;
c) Réaction du liquide ionique préparé dans l'étape b) avec un précurseur métallique de formule (II) dans un solvant

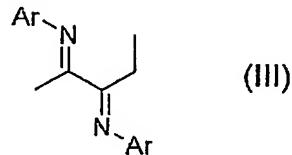


35 où L est un ligand labile, M est un métal tel que le Ni ou Pd et Y est un halogène ;

- d) Obtention d'un composé catalytique à « site unique » supporté.

Le précurseur bisimine halogéné est obtenu par réaction de la bisimine de formule (III)

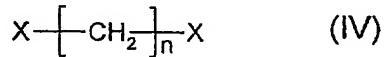
5



où chaque Ar peut être identique ou différent et être un cycle benzénique substitué Bz-R où R représente un alkyl ayant 1 à 12 atomes de carbones. Le cycle benzénique est de préférence substitué en position 2 et 6, et les substituants sont
15 de préférences méthyl, éthyl, isopropyl.

20

- avec du diisopropylamidure de lithium ou du *tert*-butylate de lithium à une température pouvant aller de -78 °C à -10°C et préférablement d'à peu près -30 °C et pour une durée pouvant aller de 30 minutes à 3 heures et préférablement de 30 min à 1 heure.
- Et ensuite avec un composé de formule (IV)

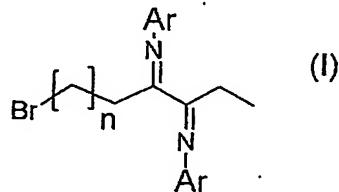


où X est un halogène et n est un nombre entier compris entre 2 et 12, de préférence entre 5 à 8 et plus préférablement égal à 6 et à une température pouvant aller de -30 30 °C à -10 °C et préférablement d'à peu près -30°C et ensuite ramenée lentement à température ambiante (+/- 25 °C) pendant une période de temps pouvant aller de 30 min à 16 heures et préférablement de +/- 1 heure.

Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère d'argon, en employant les 35 techniques standards de Schlenk et de boîte à gants.

La bisimine halogénée résultante est représentée par la formule (I)

40

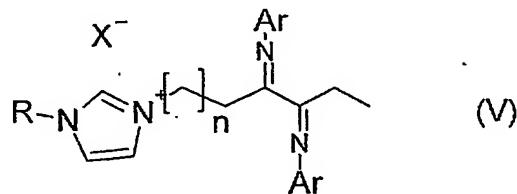


La bisimine halogénée réagit ensuite avec un précurseur de liquide ionique de préférence le N-alkylimidazole ou la pyridine, dans un solvant ou non comme le tétrahydrofurane (THF), CH₂Cl₂ ou CH₃CN.

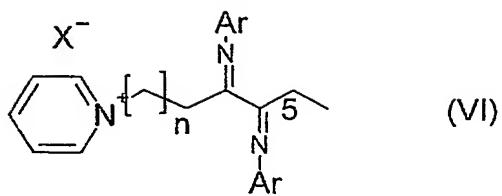
- 5 Dans le liquide ionique, l'anion X⁻ peut être choisi parmi Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, NO₂⁻, NO₃⁻. L'anion X⁻ peut également être choisi parmi ceux qui répondent à la formule AlR_{4-z}X^{"z} dans laquelle R est choisi parmi H, un alkyle substitué ou non ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un cycloalkyle substitué ou non ayant 5 ou 6 atomes de carbones, un hétéroalkyle substitué ou non, un hétérocycloalkyle substitué ou non, un aryle substitué ou non ayant 5 ou 6 atomes de carbone, un hétéroaryle substitué ou non, un alkyloxy, un aryloxy, un acyle, un silyle, un boryle, un phosphino, un amino, un thio, un séléno, où X["] représente un halogène, et où z est un nombre entier compris entre 0 et 4. La partie cationique du liquide ionique peut être obtenue par protonation ou par acylation d'un composé choisi parmi les imidazoles, les pyrazoles, les thiazoles, les triazoles, les pyrroles, les indoles, les tétrazoles, les pyridines, les pyrimidines, les pyrazines, les pyridazines, les pipérazines, les pipéridines. De préférence, l'anion X⁻ est Br⁻ ou BF₄⁻ et la partie cationique est dérivée de l'imidazole ou de la pyridine et donc le précurseur de liquide ionique est de préférence soit le N-alkyl imidazole ou la pyridine.
- 10

- 15 Si le précurseur liquide ionique est le N-alkyl imidazole, la réaction est effectuée à une température de 50°C à 80°C et de préférence de 60 à 70°C et pour une période de temps de 1 à 24 heures, de préférence de 4 à 6 heures. Le produit intermédiaire résultant est la paire d'ion de formule (V)
- 20

25



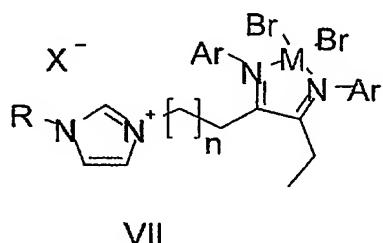
- 30 Si le précurseur liquide ionique est la pyridine, la réaction est effectuée à une température de 20°C à 80°C, de préférence de 50°C à 70°C et pour une période de temps de 1 à 5 jours, de préférence 3 jours. Le produit résultant est la paire d'ion de formule suivante (VI)



10

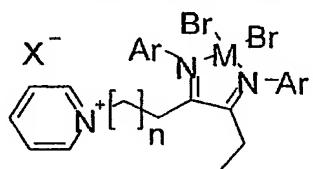
Les produits intermédiaires V ou VI réagissent ensuite avec un précurseur métallique de formule L_2MY_2 dans un solvant choisi typiquement parmi CH_2Cl_2 , THF ou CH_3CN , à température ambiante (environ 25°C) pour une période de temps de 1 à 24 heures, de préférence de 14 à 18 heures. Le produit de la réaction est
15 une paire d'ion représentant le catalyseur supporté de formule VII, si le liquide ionique est un N-alkyl imidazolium

20



Ou de formule VIII si le liquide ionique est un pyridinium

25



VIII

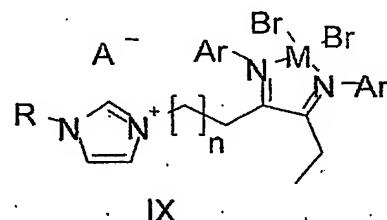
30

dans lequel M, Ar ,X et R ont été définis précédemment.

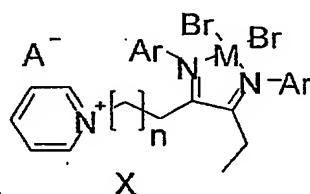
Optionnellement, avant la réaction avec le précurseur métallique, les produits intermédiaires V ou VI peuvent réagir avec un sel de formule générale C^+A^- où C^+ est un cation qui peut être sélectionné parmi K^+ , Na^+ , NH_4^+ , et A^- est un anion qui peut être choisi dans PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$, ClO_4^- , CF_3SO_3^- , NO_3^- ou
35 CF_3CO_2^- . La réaction est effectuée dans un solvant tel que le CH_2Cl_2 , THF ou CH_3CN à une température entre 50 et 80°C , de préférence 60°C et pour une durée de 6 à 48 heures, de préférence de 16 à 24 heures.

La réaction avec le précurseur métallique est réalisée comme précédemment pour obtenir un catalyseur supporté de formule IX si le liquide ionique est le N-alkylimidazolium.

5



10



15

L'invention présente révèle aussi un composé catalytique supporté par un liquide ionique que l'on peut obtenir par la méthode décrite ci-dessus.

20

Un système catalytique supporté actif est ensuite préparé en activant le catalyseur avec l'agent d'activation approprié.

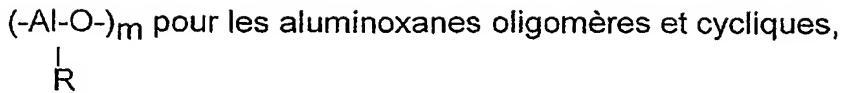
Les alkyls aluminium pouvant être utilisés ont une formule AlR_x , où chaque R est identique ou différent et peut être choisi parmi les halogénures ou parmi les alkoxy ou alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone et x étant compris entre 1 et 3. Les alkyls aluminium particulièrement préférés sont les chlorures de dialkylaluminium, le meilleur étant le chlorure de diéthylaluminium (Et_2AlCl).

30

Les aluminoxanes préférentiels comprennent les alkyl aluminoxanes oligomères linéaires et/ou cycliques représentés par les formules :

$\text{R}-(\text{Al-O})_n-\text{AlR}_2$ pour les aluminoxanes oligomères et linéaires

et



5

Où n est égal à 1-40, de préférence compris entre 10 et 20, m est égal à 3-40, de préférence 3-20 et R est un groupe alkyl C₁-C₈, méthyl étant le préféré. Le méthylaluminoxane (MAO) est plus préférentiellement employé.

10 Les agents d'activation borés convenables comprennent les boronates de triphenylcarbénium tel que le trétrakis-pentafluorophenyl-borato-triphenylcarbénium [C(Ph)₃⁺B(C₆F₅)₄⁻] qui est décrit dans EP-A-0,427,696.

D'autre agents d'activations contenant des boronates sont décrit dans EP-A-15 0,277,004.

La proportion d'agent d'activation est telle que le rapport Al/M est compris entre 100 et 1000.

20 La présence invention fournit en supplément la méthode pour l'homopolymérisation et pour la copolymérisation d'alpha-oléfines comprenant les étapes suivantes :

a) injection dans le réacteur d'un solvant apolaire puis de l'espèce catalytique supportée sur liquide ionique activé par un agent d'activation ;

25 b) injection du monomère et optionnellement d'un comonomère dans le réacteur ;

c) maintien sous conditions de polymérisation ;

d) récupération du polymère sous forme de blocs et de copeaux.

Les conditions de température et de pression de la polymérisation ne sont pas 30 particulièrement limitées.

La pression dans le réacteur varie de 0,5 à 50 bar, de préférence de 1 à 20 bar et plus précisément de 4 à 10 bar.

La température de polymérisation peut aller de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C et plus préférentiellement à température ambiante (environ 25°C).

- 5 Le solvant est apolaire et typiquement choisi dans les alcanes, de préférence le n-heptane.

La réaction est réalisée pour une période de temps de 30 minutes à 24 heures..

- 10 Le polymère obtenu en accord avec la présente invention est typiquement un mélange de copeaux et de blocs où la quantité de blocs est prédominante. Les copeaux ont une taille comprise entre 0,5 et 5 mn et les blocs ont une taille de 5 mm à 2 cm, de préférence de 1 cm. La quantité de copeaux est typiquement inférieure à 26% en masse, basée sur la masse totale de polymère, de préférence
15 inférieure à 15% en masse.

Les monomères pouvant être utilisés dans la présente invention sont des alpha-oléfines ayant de 2 à 8 atomes de carbones, de préférence l'éthylène et le propylène.

20

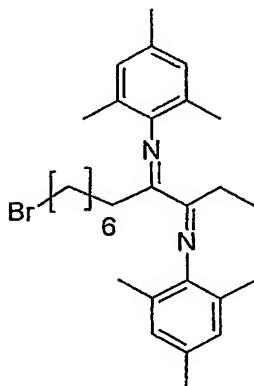
Exemples

25

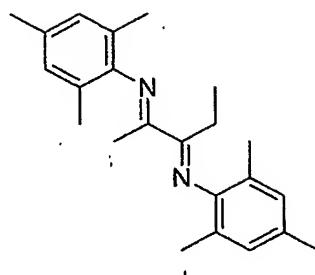
Toutes les réactions ont été réalisées sur une rampe à vide sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk et de boîte à gants.

30

Synthèse des différentes espèces catalytiques supportées par des liquides ioniques.

Synthèse de la bisimine halogéné (1) :

- 5 Préparation préalable d'une solution de lithium diisopropyl amide (LDA) par:
addition de 0,41 mL de butyllithium à 1,6 molaire dans l'hexane sur 0,101mL
(0,72mmoles) d'isopropylamine dans 5 mL de THF à -35°C. Dans un schlenk sous
argon, introduction de 155 mg (0,46 mmoles) de bis-imine dans 5 ml de THF puis
refroidissement à -35°C. La solution de LDA fut additionnée goutte à goutte à -
10 35°C, et soumise à agitation pendant 30 min (le milieu réactionnel devint rouge).
Cette solution fut canulée sur une solution de 0,184 mL (1,19 mmoles) de 1-6
dibromohexane préalablement refroidie à -35°C et soumise à agitation 1h à -35°C
puis soumise à agitation à température ambiante pendant 16 h. Le THF fut évaporé
puis de 5 mL de pentane furent ajoutés conduisant à la formation d'un précipité
15 blanc. Ce dernier fut filtré et le filtrat fut concentré pour obtenir une huile jaune. Une
colonne sur gel de silice avec comme éluant un gradient de pentane à
pentane/toluène (80/20) fut réalisée pour obtenir 220 mg d'huile jaune avec un
rendement de 95%.
- 20 **¹H NMR** (200 MHz, CDCl₃) δ: 6.88 (s, 4), 3.33 (tr, 2), 2.53 (q, 2), 2.49 (tr, 2), 2.28
(s, 6), 2.01 (s, 12), 1.76 (q, 2), 1.47 (m, 2), 1.25 (m, 6), 1.02 (tr, 3).
- 25 **¹³C NMR** (50 MHz, CDCl₃) δ: 172.22, 171.07, 145.82, 132.25, 128.66, 124.62,
33.81, 32.72, 29.71, 29.06, 28.23, 27.66, 26.41, 22.34, 20.71, 18.17, 11.20.
- Synthèse de la bisimine (3) :**

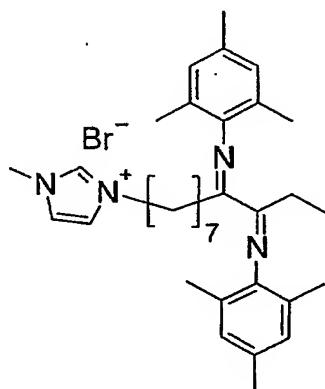


Dans une solution de dichlorométhane (40 mL), 0,628 mL (6 mmoles) de 2,5 pentanedione et 5,86 mL (42 mmoles) de 2,4,6triméthylaniline furent refroidis à – 5 20°C. Une solution de 0,59 mL (7,1mmoles) de TiCl₄ dans 10 mL de dichlorométhane fut additionnée goutte à goutte à –20°C et ensuite soumise à agitation pendant 30 minutes à -20°C (le milieu réactionnel devint rouge). La solution fut ramenée à température ambiante et soumise à agitation pendant 5 jours. Le dichlorométhane fut évaporé puis le milieu réactionnel fut repris par 120 10 mL d'éther diéthylique pour former un précipité. ce dernier fut filtré puis le filtrat fut concentré pour obtenir un solide brun qui fut lavé avec 20 mL de méthanol pour obtenir 1,575 g de poudre jaune avec un rendement de 78,5%.

15 ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 6.86 (s, 4), 2.50 (q, 2), 2.26 (s, 6), 1.99 (s, 15), 1.00 (tr, 3).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 172.73, 145.67, 132.41, 128.64, 124.55, 22.21, 20.77, 17.95, 16.36, 11.44.

20 Paire d'ions (5) :



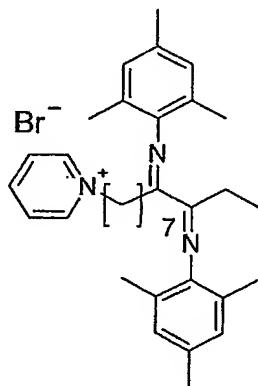
Introduction dans un schlenk sous argon de 5 mL de THF puis de 100 mg (0,201 mmoles) de bisimine halogénée (1). Addition à la seringue de 0,032 mL (0,402 mmoles) de N-methylimidazole. Le milieu réactionnel fut mis au reflux à 66°C pendant 5 h et ensuite à température ambiante pendant 16 heures. Le milieu réactionnel fut concentré sous vide pour obtenir une huile jaune. Trois lavages avec 3 mL d'éther diéthylique furent réalisés pour obtenir une poudre. Elle fut solubilisée dans 1 mL de dichlorométhane puis précipitée dans 25 mL de pentane. Filtration puis évaporation sous vide pour obtenir 107 mg de poudre jaune avec un rendement de 95%.

10

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 10.56 (s, 1), 7.22 (tr, 1), 7.10 (tr, 1), 6.68 (s, 4), 4.20 (tr, 2), 4.08 (s, 3), 2.51 (q, 2), 2.47 (tr, 2), 2.39 (s, 6), 1.99 (s, 12), 1.80 (m, 2), 1.43 (m, 2), 1.20 (m, 6), 1.00 (tr, 3).

15 ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ: 172.7, 171.2, 146.11, 132.73, 129.11, 124.96, 123.47, 121.85, 55.79, 37.2, 30.66, 29.95, 29.42, 28.75, 26.71, 26.39, 22.77, 21.19, 18.60, 11.68.

Paire d'ions (6) :



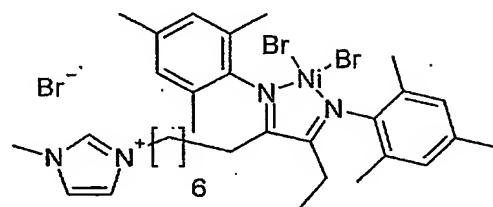
20

Introduction dans un schlenk sous argon de 45 mg (0,09 mmoles) de bisimine halogéné (1) puis de 2 mL de pyridine comme solvant. Agitation à une température de 90°C pendant 15h. La pyridine fut ensuite évaporée. Le résidu fut soumis à 3 lavages, chacun avec 5 mL d'éther diéthylique. Il fut ensuite filtré puis solubilisé dans 1 mL de dichlorométhane et ensuite précipité avec 20 mL de

pentane. Filtration et séchage pour obtenir 24 mg de poudre jaune avec un rendement de 45%.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ: 9.37 (d, 2), 8.43 (tr, 1), 8.03 (tr, 2), 6.85 (s, 4), 4.86 (tr, 2), 2.48 (q, 2), 2.40 (tr, 2), 2.24 (s, 6), 1.96 (s, 12), 1.90 (m, 2), 1.38 (m, 2), 1.18 (m, 8), 0.85 (tr, 3).

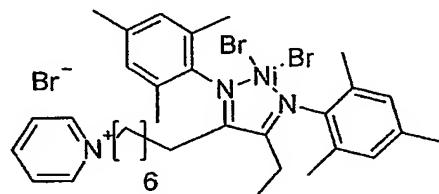
Synthèse du catalyseur 7 :



10

Introduction dans un schlenk sous argon de 15 mL de dichlorométhane puis de 30 mg (0,052 mmoles) de paire d'ion (5). Addition de 14,3 mg (0,046 mmoles) de (DME)NiBr₂, et agitation pendant 16h à température ambiante (le milieu réactionnel devint orange). Evaporation du dichlorométhane pour obtenir une huile brune. L'huile fut solubilisée dans 1 mL de dichlorométhane puis précipitée par 7 mL de pentane. Filtration puis séchage sous vide pour obtenir 31 mg de poudre brune avec un rendement de 75%.

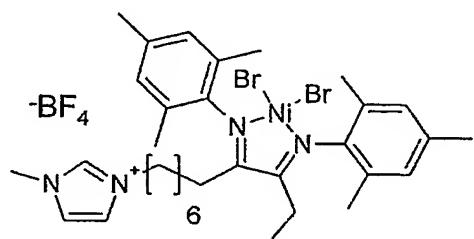
20 Synthèse du catalyseur 8 :



20 mg (0,035 mmoles) de la paire d'ions (6) est introduite sous argon puis on additionne 2 mL de dichlorométhane. Addition de 12,84 mg (0,0416 mmoles) de (DME)NiBr₂ puis agitation 16h à température ambiante. Evaporation du solvant

puis lavage du résidu avec 5 mL d'éther diéthylique. Le résidu fut ensuite repris dans 5 mL d'acétone pour former un précipité. Filtration puis séchage pour donner 14 mg de poudre orange avec un rendement de 51%.

5 **Synthèse du catalyseur 9 :**



Dans un schlenk sous argon furent introduits 45 mg (0,068 mmoles) de bisimine-imidazolium (BF_4^-) puis 5 mL de dichlorméthane. Addition de 25,25 mg (0,081 mmoles) de $(\text{DME})\text{NiBr}_2$ puis agitation pendant 16h à température ambiante. Evaporation du solvant puis lavage du résidu 2 fois avec chaque fois 20 mL d'éther diéthylique. Le résidu fut repris par 5 mL d'acétone puis filtré. Le filtrat fut concentré pour obtenir 50 mg de poudre rouge avec un rendement de 91%.

15

Polymérisation de l'éthylène.

Les conditions de polymérisation sont les mêmes pour tous les exemples et sont les suivantes :

20

- 5 μmol de catalyseur et 60ml de n-heptane ;
 - addition de 300 équivalent-molaire de MAO par rapport au catalyseur ;
 - $T = 25^\circ\text{C}$;
 - $P = 4 \text{ bar}$;
- 25
- $T = 2 \text{ heures}$;
 - Le polymère est traité par du méthanol acide (10% en volume d'HCl).

Les résultats de polymérisation sont afficher dans le tableau 1.

Catalyseur	Masse de PE (mg)	T°C de fusion	activité (kg PE/mol de cata/h)	Nature du PE	Proportion de copeaux (%)
5	7	4144	131.2	476	Blocs Copeaux 14
	9	8207	129.5	1266	Blocs Copeaux 26
	8	10442	129.4	1642	Blocs Copeaux 9

Tableau 1

10 L'utilisation des liquides ioniques permet lors de l'activation d'obtenir un précipité facilement injectable dans le réacteur.

15 Comme il est possible de le voir dans le tableau 1, le polymère est principalement obtenu sous forme de blocs qui sont moins dangereux et plus facile à manipuler que les particules de polymère de petites tailles. Il est aussi observé que la température de fusion du polyéthylène est comparable à celle obtenue pour d'autre système catalytique, de même pour la masse moléculaire et de la polydiversité.

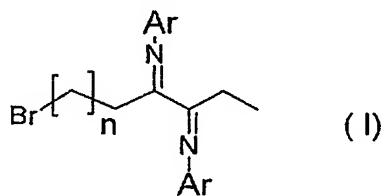
20 La nature du contre anion a une influence significative sur l'activité du système catalytique comme le montre la figure 1 représentant la consommation d'éthylène consommée exprimée en mL en fonction du temps en minutes respectivement pour Br⁻ et BF₄⁻. Le système catalytique basé sur l'imidazolium et sur le contre anion BF₄⁻ à une consommation d'éthylène plus importante et ainsi une plus grande activité que celui basé sur le cation imidazolium et le contre anion Br⁻.

25 La nature du cation joue un rôle important dans l'activité du système catalytique comme le montre la figure 2 qui représente la consommation de l'éthylène exprimée en mL en fonction du temps en minutes respectivement pour le liquide ionique de type pyridinium et imidazolium. Le système catalytique basé sur le liquide ionique de type pyrimidinium montre une activité plus importante que le système basé sur le liquide ionique de type imidazolium.

Revendications

1. Une méthode de préparation de composés catalytiques supportés comprenant
 5 les étapes suivantes :

a) Synthèse d'un précurseur bisimine halogéné de formule (I)



b) Réaction du précurseur bisimine halogéné (I) avec un précurseur de liquide ionique dans un solvant pour préparer un liquide ionique;

15

c) Réaction du liquide ionique préparé dans l'étape b) avec un précurseur métallique de formule (II) dans un solvant



où L est un ligand labile, M est un métal tel que le Ni ou Pd et Y est un halogène ;

20

d) Obtention d'un composé catalytique à « site unique » supporté.

2. La méthode de la revendication 1 où le liquide ionique est l'alkyl imidazolium ou le pyridinium.

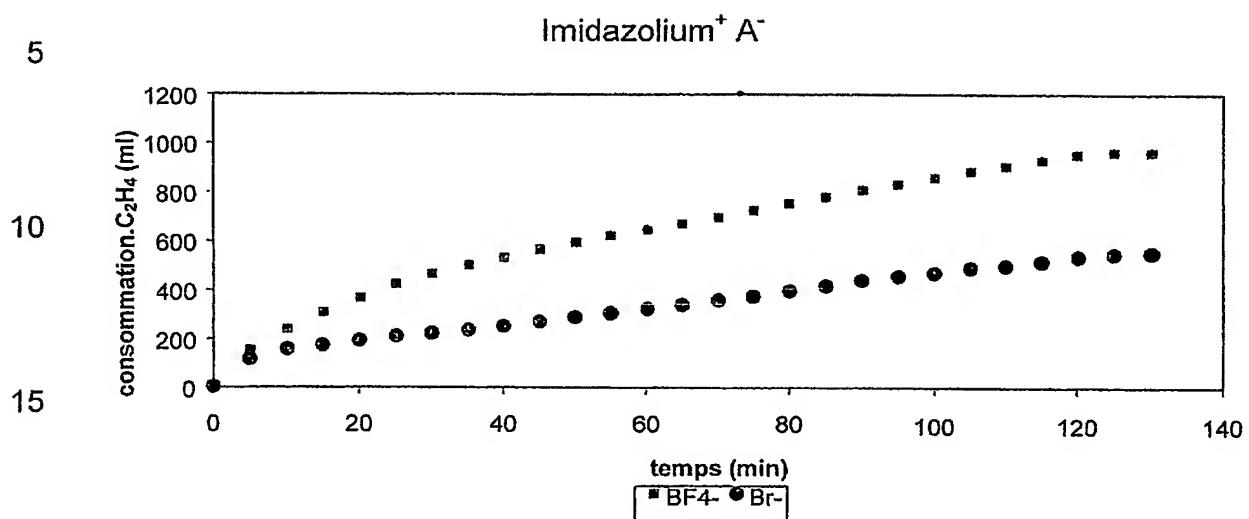
25

3. La méthode de la revendication 1 ou de la revendication 2 où entre l'étape b) et l'étape c), le produit de l'étape b) réagit avec un sel de formule générale C^+A^- où C^+ est un cation qui peut être sélectionné parmi K^+ , Na^+ , NH_4^+ , et A^- est un anion qui peut être choisi dans PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $(CF_3SO_2)N^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, NO_3^- ou
 30 $CF_3CO_2^-$.

4. La méthode selon l'une des revendications précédentes où le solvant utilisé pour l'étape b) et/ou pour l'étape c) est choisi parmi THF, CH_2Cl_2 ou CH_3CN .

5. Une composante catalytique supportée sur liquide ionique obtenue par la méthode selon l'une des revendications 1 à 4.
- 5 6. Un système catalytique supporté sur liquide ionique comprenant la composante catalytique de la revendication 5 et un agent d'activation.
7. Le système catalytique supporté sur liquide ionique de la revendication 6 où l'agent d'activation est le méthylaluminoxane.
- 10 8. Le système catalytique supporté sur liquide ionique de la revendication 7 où la quantité de méthylaluminoxane est telle que le rapport Al/M est compris entre 100 et 1000.
- 15 9. Une méthode pour l'homopolymérisation et pour la copolymérisation d'alpha-oléfines qui comprend les étapes suivantes :
 - a) injection dans le réacteur d'un solvant apolaire puis d'un système catalytique supporté sur liquide ionique selon l'une des revendications 6 à 8 ;
 - b) injection du monomère et optionnellement d'un comonomère dans le réacteur ;
 - c) maintien sous conditions de polymérisation ;
 - d) récupération d'un polymère sous forme de blocs et de copeaux.
- 20 10. La méthode de la revendication 9 où le solvant apolaire est le n-heptane.
- 25 11. La méthode de la revendication 9 ou de la revendication 10 où le monomère est l'éthylène ou le propylène.
- 30 12. Un polymère sous une forme de copeaux et de blocs obtenu par la méthode de l'une des revendications 9 à 11.
13. Le polymère de la revendication 12 où la quantité de copeaux est inférieure à 26% en masse, basée sur la masse totale de polymère.

Figure 1.

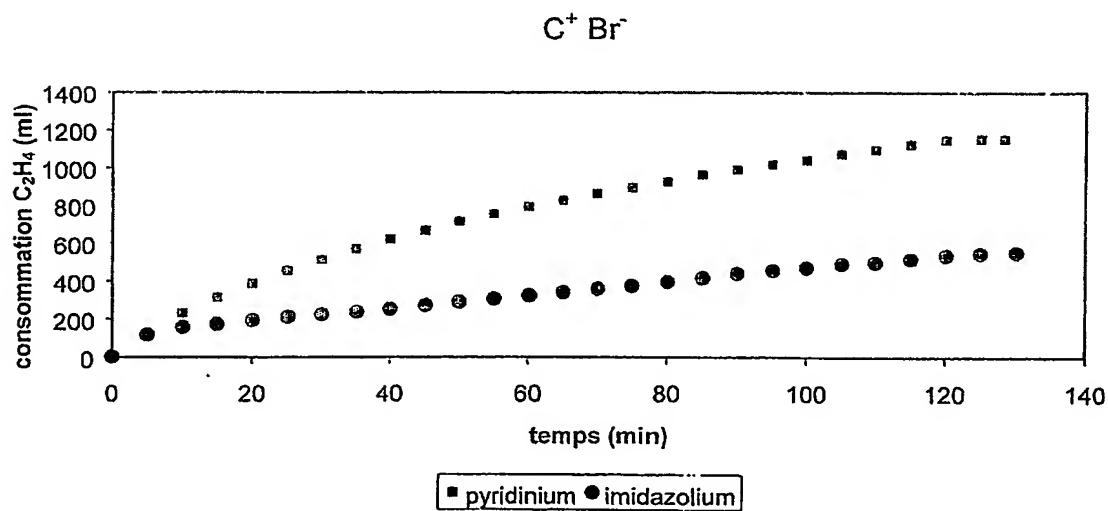


20

25

Figure 2.

30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87
0,15 € TTC/rrn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11235-03



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)	F-885 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0311392
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
Liquides ioniques comme supports	
LE(S) DEMANDEUR(S) :	
ATOFINA Research Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)	
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :	
1 Nom LAVASTRE	
Prénoms Olivier	
Adresse	Rue La Mazure
	Code postal et ville 31514910 Gahard, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)	
2 Nom BONNETTE	
Prénoms Fabien	
Adresse	Rue 26, Rue de Bel'Air Rue des Pêcheurs
	Code postal et ville 171911710 Bressuire, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)	
3 Nom RAZAVI	
Prénoms Abbas	
Adresse	Rue 35, Domaine de la Brisée
	Code postal et ville 1B171010 Mons, BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.	
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)	
Francis LEYDER Mandataire agréé près l'office belge de la propriété industrielle	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.